

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平3-65229

⑬Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	⑭公開 平成3年(1991)3月20日
B 01 D 71/68 69/10		8822-4D	
// B 01 D 71/08 71/44 71/66		8822-4D	
D 01 F 6/00	B	7199-4L	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮発明の名称 浸透気化用複合膜

⑯特 願 平1-199760
 ⑰出 願 平1(1989)7月31日

⑱発明者 渡辺 哲男 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑲発明者 植村 忠廣 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑳発明者 栗原 優 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ㉑出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明細書

1. 発明の名称

浸透気化用複合膜

2. 特許請求の範囲

活性層と下記の一般式IまたはIIで表される繰り返し単位を有する重合体から形成される多孔性支持体からなる浸透気化用複合膜。

I —(Ph-SO_x)—

II —(Ph-SO_x)-(Ph-Y)—

但し式中Phはフェニレン基を表し、YはSO₂、SO₃およびCOから選ばれ、xは0、1又は2であり、かつ該繰り返し単位中に占める式Iまたは式IIのxが1または2である繰り返し単位の比率が0.5以上である。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は浸透気化法に使用する耐有機液体性に非常に優れた複合膜に関するものである。

〔従来の技術〕

浸透気化法は、揮発性成分を含有する有機液体

混合物を、膜を利用して分離する一方法であり、沸点が近い、共沸する、また加熱によって変性するため蒸留では分離が困難な有機液体混合物の分離が可能であり、また蒸留等に比較してエネルギーコストが低くて有利な分離法である。最近、アルコール／水混合物の分離を中心に盛んに研究開発が行なわれており、高濃度アルコール水溶液から水を除去する膜は実用化されている。

浸透気化法の原理は、膜の一方に揮発性成分を含有する有機液体混合物を供給し、他方(二次側)を減圧にするか、不活性ガスを流しながら減圧にすると、膜を形成している重合体と親和性の高い成分が二次側に優先的に気体状態で透過してきて分離が行われるということである。例えば、エチルアルコール水溶液の場合、膜がエチルアルコールと親和性が高いとエチルアルコールが優先的に透過し、膜が水と親和性が高いと水が優先的に透過してくる。

優先的に透過する成分をA成分、他の成分をB成分とすると、浸透気化法の性能は、次のように

定義される分離係数 α と透過速度 Q で表される。すなわち、

$$\alpha = (P_A / P_B) / (F_A / F_B)$$

で表示される。上式で P_A は透過側の A 成分の重量濃度、 P_B は透過側の B 成分の重量濃度、 F_A は供給側の A 成分の重量濃度、 F_B は供給側の B 成分の重量濃度を示す。 Q は単位膜面積および単位時間当たりの透過量であり、その単位は一般的に $\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ で表示される。

このような浸透気化法に使用される膜においては膜の厚さ（膜厚）が、膜性能、特に透過速度に大きく影響し、膜厚が薄い方が透過速度が高くなる。実用性を有する膜性能を得ようとすると膜厚は数 μm 以下にする必要があるが、この様な薄い膜は工業的に製造するのは困難であり、また、たとえ製造出来ても機械的強度が劣り、使用に耐えない。これを解決するため支持体が使用される。つまり、実質的に浸透気化の分離機能を有する活性層とこの活性層を機械的に補強する支持体層とからなる複合膜が検討されている。複合膜は一般

に、まず、多孔性の支持体を製造し、この支持体表面上に活性層をコーティング等によって被覆することによって製造する。

浸透気化用複合膜としてこれまで種々のものが提案されている。例えば、特開昭58-89911号明細書にはポリオルガノシロキサンを活性層、ポリ弗化ビニリデンまたは弗化ビニリデン共重合体を支持体とする複合膜、特開昭60-28803号明細書には解離性酸性基を有する水溶性ポリマーで変性せしめたポリエチレンイミンを活性層、多孔性のポリスルホン、ポリ弗化ビニリデン、ポリフルオロエチレンおよびポリ塩化ビニルを支持体とする複合膜、特開昭60-7801号明細書には1-モノアルキルジメチルシリルプロピル重合体を活性層、多孔性の置換ポリアセチレン、ポリスルホン、ポリプロピレンを支持体とする複合膜、特開昭59-55304号明細書にはポリエチレンインミンと酸クライドとの反応物を活性層、多孔性ポリスルホンを支持体とする複合膜、特開昭59-109204号明細書にはポリビニルア

ルコールを活性層、多孔性ポリアクリロニトリルを支持体とする複合膜が開示されている。

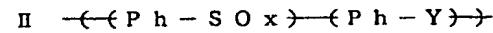
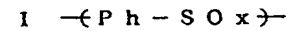
〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らは以上のような従来からある浸透気化用複合膜を使用して高濃度に有機液体を含有する液体混合物の分離を行ったところ多孔性ポリブロピレンを支持体とする複合膜以外の膜は分離係数が1前後であり、分離はほとんど起らなかった。これは、支持体が変形または破壊し、これに伴って活性層が破壊したことが原因であると推定された。また、多孔性ポリブロピレンを支持体とする複合膜は耐有機液体性には優れているが、膜性能が非常に低い。すなわち、従来からある浸透気化用複合膜は支持体の耐有機液体性が悪いかあるいは膜性能が低いため、高濃度に有機液体を含有する液体混合物の分離には使用できない、という問題点があった。

〔課題を解決するための手段〕

以上のようなことから本発明者らは浸透気化用複合膜の支持体の耐有機液体性の改良について鋭

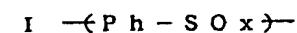
意検討を行ったところ、下記の一般式IまたはIIで表される繰り返し単位を有する重合体が耐有機液体性に非常に優れていることを見出だし、本発明に到達したものである。



但し式中 Ph はフェニレン基を表し、Y は SO、SO₂ および CO から選ばれ、x は 0、1 又は 2 であり、また該繰り返し単位中に占める式 I または式 II の x が 1 または 2 である繰り返し単位の比率が 0.5 以上である。

上記目的を達成するため本発明は下記の構成からなる。

活性層と下記の一般式 I または II で表される繰り返し単位を有する重合体から形成される多孔性支持体からなる浸透気化用複合膜。



但し式中 Ph はフェニレン基を表し、Y は SO、SO₂ および CO から選ばれ、x は 0、1 又は 2

であり、かつ該繰り返し単位中に占める式Iまたは式IIのxが1または2である繰り返し単位の比率が0.5以上である。

上記一般式IおよびIIで表される繰り返し単位を有する重合体の分子量は数万であり、Phで表されるフェニレン基の置換の位置は、オルト、メタ、パラのうち、特に限定されるものではないが、重合体が剛直であり構造が安定な多孔性支持体が得られることからパラの位置が好ましい。

以下、一般式Iで表される繰り返し単位を有する重合体から形成される多孔性支持体を支持体A、一般式IIで表される繰り返し単位を有する重合体から形成される多孔性支持体を支持体Bと表示する。

本発明において、活性層とは浸透気化の分離機能を有する高分子物質であり、代表例としてポリジメチルシロキサン、ポリメチルシリルプロピニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリふっ化ビニル、ポリふっ化ビニリデン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、セルロース、酢

酸セルロース、カルボキシメチルセルロース、キトサン、キトサン塩、アルギン酸、アルギン酸塩、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸のポリイオンコンプレックス、架橋ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、架橋ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとポリスチレンスルホン酸の混合物、架橋芳香族ポリアミドが挙げられる。

本発明の浸透気化用複合膜のように分離膜として使用する複合膜の多孔性支持体は、表面の孔径が数十~数千オングストロームである必要がある。孔径がこの範囲以下では複合膜の透過速度が低くなり、また、孔径がこの範囲以上では活性層を被覆する際に活性層が多孔性支持体表層部の孔内に浸透して活性層が厚くなるため複合膜の透過速度が低くなったり、たとえ活性層が多孔性支持体の表層部の孔内に浸透しなくとも、分離膜は使用中には膜表面に圧力が加わるので使用中に活性層が多孔性支持体の表層部の孔内に侵入し、活性層が変形または破壊し、分離膜としての機能が消失す

る。このような表面孔径を有する多孔性支持体を得るには乾湿式製膜または湿式製膜を行う必要がある。このような製膜を行うには重合体が溶媒、好ましくは水に溶解性を有する溶媒に溶ける必要があるが、本発明の支持体Aおよび支持体Bを構成する重合体はほとんど全ての溶媒に不溶であり、乾湿式製膜または湿式製膜は不可能である。そこで本発明においては溶媒に可溶性の支持体Aは式IIIで表される繰り返し単位を有する重合体、支持体Bは一般式IVで表される繰り返し単位を有する重合体をそれぞれ使用して乾湿式製膜または湿式製膜を行って多孔性膜を作成し、これらの多孔性膜を酸化剤を用いて酸化することにより製造する。

III → Ph-S ←

IV ←(Ph-S)→(Ph-Y)→

但し式中Phはフェニレン基を表し、YはSO₂、SO₂およびCOから選ばれる。繰り返し単位IIIおよびIVを有する重合体の分子量は数万である。

支持体Aは特開昭60-248202号明細書に開示されている乾湿式製膜法等で製造すること

ができる。また、支持体Bは多孔性ポリスルホン膜等で採用されている方法、例えば、米国内務省塩水局研究開発報告N°359に記載されている方法等で製造できる。

支持体Aおよび支持体Bの膜形態としては平膜、管状膜および中空糸膜等のいずれにも限定されないが、支持体Aについては中空糸膜の形態が、良好な膜構造が得られるので好ましい。なお、平膜および管状膜では機械的強度を向上させるために裏面を織布または不織布等で補強するのが好ましい。このような補強支持体は、重合体溶液を織布または不織布上に流延し、次いで実質的に水からなる媒体中で凝固(ゲル化)することによって製造する。かかる方法によって得られる補強支持体は支持体が織布または不織布の内部まで浸透して支持体と織布または不織布が一体化し、支持体が強固に補強されるので好ましく用いられる方法である。

本発明における支持体Aおよび支持体Bの酸化は該支持体を酸化剤溶液と接触させることにより

行う。この接触の方法としては該支持体の孔の中に酸化剤溶液が入っていけばどのような方法でもよいが、接触が均一に起こるので浸漬が好ましい。酸化剤としては、過酢酸、過安息香酸、過プロピオニ酸、過酪酸に代表される過カルボン酸や次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素または硝酸があげられ、単独または混合系で使用できる。中でも、処理後の重合体の形態を考慮すると、過カルボン酸を使用することが好ましく、過カルボン酸の中では、反応性が最も高く短時間で処理できることから過酢酸の使用が特に好ましい。酸化剤は、水溶液として用いることが好ましい。その酸化剤濃度としては、反応速度が高くて処理時間が短くなり、効率的であるため高濃度であるほうが好ましく、10～30重量%の範囲が良い。反応温度は室温でもよいが、加熱することにより反応時間を短縮できるので、必要に応じて反応温度を選ぶことが好ましく、10～60℃の範囲が特に効果的である。

以上の酸化剤処理により支持体Aは上記の一般

多孔性支持体を該溶液に浸漬する方法等で行えばよい。本発明の多孔性支持体は、前記の代表例として挙げた活性層を構成する高分子物質を含めあらゆる高分子物質の溶媒に対して安定であり、ポリスルホン等既存の浸透気化用複合膜の支持体が劣化を受けるような溶媒でも活性層高分子物質の溶媒として使用できる。

本発明の活性層の厚さは、0.01～1.0μm、好ましくは0.05～5.0μmである。厚さがこれより薄いと均一な活性層を得るのが困難であり、欠点が発生する。また厚さがこれより厚いと、性能の透過速度が小さくなる。この厚さの調節は、活性層の溶液の濃度を変えることにより可能である。

本発明の複合膜を使用して浸透気化法により分離可能な有機液体混合物の代表例としては水/エチルアルコール、およびイソプロピルアルコール等の水/アルコール系、水/酢酸等の水/カルボン酸系、水/アセトン等のケトン系、水/ジメチルホルムアミドおよび水/N-メチル-2-ビロ

式I $\xrightarrow{\text{P h - S O x}}$ 、支持体Bは上記の一般式II $\xrightarrow{\text{P h - S O x}} \xrightarrow{\text{P h - Y}}$ でそれぞれ表される繰り返し単位を有する重合体から形成される多孔性支持体となる。但し式中Phはフェニレン基を表し、YはSO、SO₂およびCOから選ばれ、xは0、1又は2である。

該繰り返し単位中に占める式Iまたは式IIのxが1または2である繰り返し単位の比率は0.5以上が好ましい。この比率が0.5未満では耐有機液体性が不十分である。この比率が0.5以上では本重合体からなる多孔性支持体はほとんどの有機溶媒および有機液体に不溶性である。

このようにして得られた多孔性支持体への活性層の被覆は、活性層となる高分子物質を有機溶媒や水等の溶媒に溶解し、この溶液を多孔性支持体に被覆したのち乾燥等によって溶媒を除去することにより行う。多孔性支持体への該溶液の被覆は、該溶液が多孔性支持体の表面に均一にかつ連続に被覆されればよく、公知の塗布手段、例えば、該溶液を多孔性支持体表面にコーティングする方法、

リドン等の水/非プロトン性極性溶媒系、酢酸メチル等/メチルアルコール等のエステル/アルコール系、ベンゼン等の芳香族炭化水素/メチルアルコール等のアルコール系、メチルアルコール等のアルコール/ジメチルホルムアミドおよびN-メチル-2-ビロリドン等非プロトン性極性溶媒系がある。

[実施例]

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

参考例1

本発明において使用した過酢酸水溶液は、75.6mlの酢酸に22.8mlの30重量%過酸化水素水と1.6mlの濃硫酸を加え、室温(20～25℃)下で一日放置することにより調製した。

参考例2

式 $\xrightarrow{\text{P h - S}}$ $\xrightarrow{\text{P h - S O 2}}$

で表される繰り返し単位を有する重合体であるポリ(チオフェニレンスルホニルフェニレン) (重量平均分子量が31,600) 20gをのN-メチル-2-ビロリドン80gに、180℃で1時

間、加熱することにより溶解した。この溶液を50℃に冷却し、孔径1.0μmのポリテトラフロロエチレンメンブランフィルターで不溶分をろ別することにより製膜原液を得た。この製膜原液(温度:50℃)をガラス板上に150μmの厚さで流延し、ただちに25℃の純水中に浸漬して5分間放置することによって多孔性ポリ(チオフェニレンスルホニルフェニレン)支持体を得た。この多孔性支持体を参考例1で調製した過酢酸水溶液中に室温(25℃)下で3時間浸漬することにより酸化した。

このようにして得られた多孔性支持体を赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴により分析したところ多孔性支持体を形成する重合体中の

—(Ph-SO₂)—(Ph-SO₂)—の繰り返し単位の比率が90モル%、

—(Ph-S)—(Ph-SO₂)—の繰り返し単位の比率が10モル%であった。

実施例1

タテ30cmヨコ20cmの大きさのポリエステル

=50/50重量比)に室温(25℃)下で2分間浸漬し、キトサンの酢酸塩を硫酸塩に変えた。

このキトサン硫酸塩を活性層とする繊維補強複合膜の浸透気化性能を、60℃のエタノール/水(95/5重量比)混合液を供給液とし、二次側を5mmHgに減圧することにより、測定した。

本膜においては、水が優先的に透過し、その分離係数 α は60、透過速度 Q は0.80Kg/m²・hrであった。

比較例1

実施例1と同様のタフタをガラス板上に固定し、その上にポリスルホン(ユニオン・カーバイド社製のUde1-P3500)の15重量%ジメチルホルムアミド溶液を150μmの厚みで室温(25℃)下で流延し、ただちに25℃の純水中に浸漬して5分間放置することによって繊維補強多孔性ポリスルホン支持体を得た。

実施例1と同様にキトサン硫酸塩を活性層とする繊維補強複合膜を製造した。活性層の厚さは、実施例1と同様に計算して0.4μmであった。

繊維からなるタフタ(タテ糸、ヨコ糸とも150デニールのマルチフィラメント糸、織密度タテ90本/インチ、ヨコ67本/インチ、厚さ1.60μm)をガラス板上に固定し、その上に製膜原液を流延する以外は参考例2と同様に実施し、繊維補強多孔性支持体を得た。

脱アセチル化度95%のキトサン1.0g、酢酸1.0gを純水198gに溶解し、0.5重量%のキトサンの酢酸塩コーティング液を調整した。

ガラス板上に固定した繊維補強多孔性支持体を水平に保持し、その表面にキトサンの酢酸塩コーティング液を表面が完全に濡れるようにコーティングする。次にガラス板を垂直にして余分な該コーティング液を液切りして除去した後、垂直の状態で熱風乾燥機に入れ50℃で8分間乾燥した。

キトサンの酢酸塩からなる活性層の厚さはコーティング液の付着量から計算して0.4μmであった。

得られた繊維補強複合膜をガラス板から取り外し、1Wt%硫酸(溶媒:エチアルコール/水

実施例1と同様に浸透気化性能を測定したところ、供給液がそのまま透過し、分離性能は得られなかった。

実施例2

実施例1の複合膜を使用して、供給液に60℃のジメチルホルムアミド/水(95/5重量比)混合液を使用する以外は実施例1と同様に浸透気化性能を測定したところ、水が優先的に透過し、その分離係数 α は20、透過速度 Q は0.35Kg/m²・hrであった。

比較例2

比較例1の複合膜を使用して、実施例2と同様に浸透気化性能を測定したところ、供給液がそのまま透過し、分離性能は得られなかった。測定後、多孔性ポリスルホン支持体は消失しており、該支持体はジメチルホルムアミド/水(95/5重量比)混合液または混合ガスに溶解したものと考えられる。

比較例3

実施例1と同様のタフタをガラス板上に固定し、

その上にアクリロニトリル95モル%とアクリル酸メチル5モル%からなる共重合体(重量平均分子量12万)20重量%のジメチルスルホキシド溶液を150μmの厚みで室温(25℃)下で流延し、ただちに25℃の純水中に浸漬して5分間放置することによって繊維補強多孔性ポリアクリロニトリル系支持体を得た。次に、実施例1と同様にキトサン硫酸塩を活性層とする繊維補強複合膜を製造した。活性層の厚さは、実施例1と同様に計算して0.5μmであった。実施例2と同様に浸透気化性能を測定したところ、供給液がそのまま透過し、分離性能は得られなかった。測定後、多孔性ポリアクリロニトリル系支持体は消失しており、該支持体はジメチルホルムアミド/水(95/5重量比)混合液または混合ガスに溶解したものと考えられる。

実施例3

2gのポリメチルシリルプロビン-1を19.8gシクロヘキサンに溶解し、活性層のコーティング液を調整した。実施例1の繊維補強多孔性支持

同様に計算して0.4μmであった。測定後、比較例3と同様に多孔性ポリアクリロニトリル系支持体は消失していた。

実施例4

式Ⅲで表される繰返し単位を有する重合体であるポリチオフェニレン(300℃における見掛け粘度4500ボイズ)40g、N-メチル-2-ピロリドン106g、ジエチレングリコール54gを加圧下、245℃で溶解し、製膜原液を調整した。

この溶液を環状中空糸用口金を用いて、芯部よりトリエチレングリコールを注入しながら、23.5℃で水中に押出した。得られたポリチオフェニレン中空糸膜は外径が1200μm、内径が800μmであった。

この中空糸膜を参考例1で調整した過酢酸水溶液中に室温(25℃)下で3時間浸漬することにより酸化した。

このようにして得られた中空糸膜を赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴により分析したとこ

体をガラス板に固定し、水平に保持した状態でこのコーティング液を表面が完全に濡れるようにコーティングする。次にガラス板を垂直にして余分な該コーティング液を液切りして除去した後、垂直の状態で熱風乾燥機に入れ80℃で5分間乾燥した。活性層の厚さは実施例1と同様に計算して4.0μmであった。

供給液に60℃のジメチルホルムアミド/メチルアルコール(95/5重量比)混合液を使用する以外は実施例1と同様に浸透気化性能を測定したところ、メチルアルコールが優先的に透過し、その分離係数αは100、透過速度Qは0.20Kg/m²·hrであった。

比較例4

比較例2の繊維補強多孔性ポリアクリロニトリル系支持体を使用し、実施例3と同様にポリメチルシリルプロビン-1を活性層とする複合膜を製造し、実施例3と同様に浸透気化性能を測定したところ、供給液がそのまま透過し、分離性能は得られなかった。なお、活性層の厚さは実施例1と

ろ中空糸膜を形成する重合体中の- $\text{Ph}-\text{SO}_2-$ の繰り返し単位の比率が85モル%、

- $\text{Ph}-\text{S}-$ の繰り返し単位の比率が15モル%であった。

この中空糸膜の外側に実施例1で調整したキトサンの酢酸塩コーティング液を連続的に浸漬することによりコーティングした後、80℃で5分間乾燥することにより、複合中空糸膜を製造した。

得られた複合中空糸膜を電子顕微鏡で観察したところ、キトサンの酢酸塩からなる活性層の厚さは0.3μmであった。

この複合中空糸膜を1wt%硫酸(溶媒:エチルアルコール/水=50/50重量比)に室温(25℃)下で連続的に2分間浸漬することにより、キトサンの酢酸塩を硫酸塩に変えた。

このようにして得られた複合中空糸膜で小型モジュールを作製し、実施例2と同様に浸透気化性能を測定したところ、水が優先的に透過し、その分離係数αは25、透過係数Qは0.25Kg/m²·hrであった。

比較例 5

比較例 3 のアクリロニトリル共重合体の溶液を使用し、環状中空糸用口金を用いて、芯部よりジメチルスルホキシド／水 60／40 重量比) を注入しながら、25℃で水中に押出した。

得られたポリアクリロニトリル系中空糸膜は外径が 1150 μm、内径が 750 μm であった。

実施例 4 と同様にキトサンの硫酸塩を活性層とする複合中空糸膜を製造し、浸透気化性能を測定したところ、供給液がそのまま透過し、分離性能は得られなかつた。測定後、ポリアクリロニトリル系中空糸膜は消失していた。

【発明の効果】

本発明により、浸透気化法で高濃度に有機液体、特に、ジメチルホルムアミドのような非プロトン性極性溶媒を含有する有機液体混合物の分離が可能になった。

特許出願人 東レ株式会社